

PCT/JP00/02826 #2  
20.06.00

EU 日本国特許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/2826

REC'D 03 JUL 2000
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 4月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第122999号

出願人  
Applicant(s):

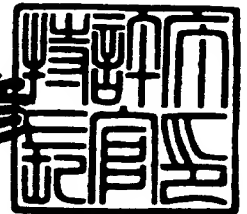
日本ゼオン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3040954

【書類名】 特許願

【整理番号】 PZ990036

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

【氏名】 川田 敬一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

【氏名】 篠原 尚樹

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体及びその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、それぞれ少なくとも 1 層、積層されてなる積層体。

【請求項 2】 脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する積層材を溶融混練し、次いで該混練物と、他の重合体又は樹脂とを押出成形する積層体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層体及びその製法に関し、さらに詳しくは、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、他の物との密着性が良好な積層体及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、食品包装用フィルム、農業用フィルム、薬品用フィルム、容器などの積層体として、塩化ビニル樹脂製などの積層体が多く使われてきた。しかし、最近では、ダイオキシンや環境ホルモンなどの、生命環境や人体へ悪影響を与える物質を発生するおそれのある材料を含む積層体から、ポリエチレンなどの、環境安全性の高い樹脂積層体への転換が進められ、多くの研究開発が行われるようになってきた。

そのような研究成果の中で、ノルボルネン系付加重合体などの脂環式重合体からなる単層フィルム、ポリエチレンからなる層とノルボルネン系付加重合体からなる層とを積層してなる積層フィルムなどが、提案されている。

ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムは、透明性が高く、低透湿性であるが、耐油性や耐脂性が不十分であるため、食品に直接ふれるような使用態様においては、フィルムにひび割れやくもりが生じやすくなる。

また、ノルボルネン系付加重合体からなる層と、ポリオレフィンやポリアミドからなる層とを積層してなる積層体では、ノルボルネン系付加重合体からなる層とポリオレフィンやポリアミドからなる層との伸び率が異なること、及びノルボルネン系付加重合体とポリオレフィンやポリアミドとの相溶性が低いことのために、該積層体を引き延ばしたときに、その引き延ばした部分に白いしわが生じたり、ノルボルネン系付加重合体層とポリオレフィン層とが剥離して、一方の層は破断しないが、他方の層は破断してしまうという不具合を生じていた。

また、ポリオレフィンとノルボルネン系付加重合体とからなる組成物をフィルムに形成したものも提案されているが、ポリオレフィンとノルボルネン系付加重合体とは相溶性が低いので、所望の強度を保ったまま、高い透明性のある、表面平滑性の高いフィルムを得ることは困難であった。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリオレフィンと脂環式重合体とからなる層を有するフィルムでありながら、ノルボルネン系重合体からなる単層フィルムやノルボルネン系重合体とポリオレフィンとを積層してなる積層フィルムと同等あるいはそれ以上に、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、表面平滑性が良く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好な積層体、より具体的にはそのような特性を有する積層フィルムを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、積層体製造工程で排出される廃材を有効に利用し、且つ上記特性を有する積層体を得るための製造方法を提供することにある。

#### 【0004】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層を積層することによって、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、表面平滑性に優れ、引き裂きあるいはカット性に優れ、他の物との密着性が良好な積層体を得られることを見だし、さらに、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する積層材を溶融混練し、次いで該混練物と、その他の重合体又は樹脂とを押出成形することによって、前記積層体を好適に製造

できることを見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成するに到った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、それぞれ少なくとも1層、積層されてなる積層体が提供される。

また、本発明によれば、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する積層材を溶融混練し、次いで該混練物と、他の重合体又は樹脂とを押出成形する積層体の製法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の積層体は、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、それぞれ少なくとも1層、積層されている。

【0007】

本発明に使用される脂環式重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有する重合体である。機械的強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有する重合体が好適である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。

【0008】

脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、その上限は100重量%である。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好

ましくない。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。すなわち、脂環式構造を有するモノマーの単独重合体または共重合体のみならず、それと共重合可能な非脂環式モノマーとの共重合体を使用することができる。また、脂環式重合体は、不飽和結合に水素添加して飽和結合にするなどの処理を行ったものであってもよい。

## 【0009】

脂環式重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル系環状炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

## 【0010】

ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを重合したものが挙げられる。具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加型重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル系モノマーとの付加型重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や誘電率を高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加型重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーの付加型重合体が好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

## 【0011】

ノルボルネン系モノマーは、上記各公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などに開示されている公知のモノマーであって、例えば、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.

1] -ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、

【0012】

5-プロペニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルビニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0013】

ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピルビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、

【0014】

トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2</sup>, 5] デカー-3, 7-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2</sup>, 5] デカー-3-エン、トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5] ウンデカー-3, 7-ジエン、トリシクロ [

4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5] ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5] ウンデカ-3-エン、テトラシクロ [7. 4. 0. 1<sup>10</sup>, 13. 0<sup>2</sup>, 7] -トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ [8. 4. 0. 1<sup>11</sup>, 14. 0<sup>3</sup>, 8] -テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン)、

【0015】

テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-カルボキシー-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、

【0016】

8-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] -ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 6. 0<sup>2</sup>, 7. 0<sup>9</sup>, 1<sup>3</sup>] ペンタデカ-3, 10-ジ



エン、ペンタシクロ [7, 4, 0, 1<sup>3</sup>, 6, 1<sup>10</sup>, 1<sup>3</sup>, 0<sup>2</sup>, 7] - ペンタデカ-4, 11-ジエンなどが挙げられる。

#### 【0017】

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系モノマーと、それと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー結合量の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であるものが、誘電率、耐熱性、及び伸びの特性が高度にバランスされ好適である。

#### 【0018】

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらのビニル系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0019】

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に

従って行うことができる。

【0020】

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系モノマーの付加（共）重合体を挙げるができる。

【0021】

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系モノマーを1, 2-または1, 4-付加重合した（共）重合体、及びその水素添加物などを挙げるができる。

【0022】

ビニル系環状炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンなどのビニル系環状炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分を水素添加した物などを挙げるができる。

【0023】

また、脂環式重合体は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの極性基を有するものであってもよい。

極性基を有する脂環式重合体は、例えば、（1）前記脂環式重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、あるいは（2）極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって得られる。

極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基などが挙げられる。

【0024】

前記の脂環式重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0025】

脂環式重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ $M_w$ ）で、通常1,000～1,000,000、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは10,000～250,000の範囲である。脂環式重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）がこの範囲にあるときに、耐熱性、接着性、積層体の平滑性などが高度にバランスされ好適である。

## 【0026】

脂環式重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。

上記の重量平均分子量（ $M_w$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。また、上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

## 【0027】

脂環式重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは125℃以上である。

## 【0028】

本発明の積層体で使用される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなど）、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、ポリエチレ

ンやポリプロピレンが好適である。

#### 【0029】

本発明においては、必要に応じて、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂に配合剤を添加することができる。配合剤としては、樹脂工業界一般に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、着色剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

#### 【0030】

また、本発明においては、積層体に強度と柔軟性を付与する観点から、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂には、ゴム質重合体を配合することができる。

ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソプレン三元共重合体ゴムなどのジエン系ゴム；これらのジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の $\alpha$ -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などの $\alpha$ -オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの芳香族ビニル系重合体、及びこれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；などが挙げられる。

#### 【0031】

ゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いるこ

とができる。ゴム質重合体の配合割合は、脂環式重合体あるいは熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、通常 100 重量部以下、好ましくは 70 重量部以下、より好ましくは 50 重量部以下であり、その下限は 0 重量部である。

#### 【0032】

本発明の積層体は、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、積層されていればよく、これらの層はそれぞれ 1 層ずつであってもよいし、複数の層であってもよい。

例えば、熱可塑性樹脂からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層及び脂環式重合体からなる層がこの順に積層されたもの、熱可塑性樹脂からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層及び熱可塑性樹脂からなる層がこの順に積層されたもの、熱可塑性樹脂からなる層、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層がこの順に積層されたもの、などが挙げられる。熱可塑性樹脂からなる層と脂環式重合体からなる層との間に脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層を介在させることによって、透湿性を低下させることができ、引き裂きやカット性が向上し、さらに各層の境目において剥離などが生じにくくなる。

また、2つの脂環式重合体からなる層で、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層を挟むことによって、表面平滑性の高い積層体を得られるので、熱可塑性樹脂からなる層、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層がこの順に積層されたものが最も好ましい。

#### 【0033】

本発明の積層体の厚さは、積層体の使用目的に応じて適宜選択できる。積層体の厚さは、通常、 $0.5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 、好ましくは  $1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 、さらに好ましくは  $5\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$  の範囲である。

本発明の積層体において、熱可塑性樹脂からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層及び脂環式重合体からなる層のそれぞれの厚みは、特に限定されるものではないが、透明性を高くする観点から、熱可塑性樹脂からなる層は、

通常  $0.2 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、脂環式重合体からなる層は、通常  $0.1 \sim 180 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.3 \sim 70 \mu\text{m}$  であり、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層は、通常  $0.07 \sim 75 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  である。

【0034】

脂環式重合体からなる層と熱可塑性樹脂からなる層との厚み比率は、（脂環式重合体からなる層）／（熱可塑性樹脂からなる層）の表記で、通常、 $1/99 \sim 70/30$ 、好ましくは  $5/95 \sim 55/45$  である。該厚み比率は、概ね、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層を構成する脂環式重合体と熱可塑性樹脂との体積比になることが生産効率を高める観点から好ましい。

また、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層の厚みは、脂環式重合体からなる層と熱可塑性樹脂からなる層との合計厚みに対して、通常  $5 \sim 50\%$ 、好ましくは  $10 \sim 35\%$  である。脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層の厚みを小さくすることによって透明性が向上する傾向になり、該厚みを大きくすることによって、透湿性を低下させることができ、引き裂きやカット性が向上する傾向になる。

【0035】

本発明の積層体は、その製法によって特に限定されず、例えば、各層を溶融成形法や溶液流延法で形成した後、張り合わせることも得ることができるし、各層を構成する脂環式重合体もしくは熱可塑性樹脂又は脂環式重合体と熱可塑性樹脂との混合物を溶融成形することによっても得ることができる。

溶液流延法の実例として、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メイア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて行う方法が挙げられ、また、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどで塗布することにより行ってもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗布することができる。

溶融成形法の実例として、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。

【0036】

本発明の積層体の好適な製法は、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する積層材を溶融混練し、次いで該混練物と、その他の重合体又は樹脂を押し出成形する方法である。

【 0 0 3 7 】

本発明の製法で使用する積層材は、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する。

このような積層材は、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層が積層されてなる積層体や、脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層及び熱可塑性樹脂からなる層が積層されてなる積層体、あるいは、押し出成形などで形成された前述の本発明に係る積層体を規格サイズにトリミングした際に生じる廃材などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の製法においては、この積層材を溶融混練し、この混練物を押し出し成形することによって脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層を形成することができ、その他の重合体又は樹脂を押し出し成形することによって、それぞれの重合体又は樹脂からなる層を形成することができる。

【 0 0 3 9 】

押し出成形の条件は、同程度の  $T_g$  を有する樹脂材料に用いられる一般的な条件と同様であり、例えば、樹脂温度を  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  程度にして T ダイなどを通して押し出し、 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$  程度の温度に設定された引き取りロールで、押し出された積層体を引き取り、積層体を冷却する。ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、樹脂が滞留する部分が極力少なくなるような構造を有するようにする。そのためにはダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

各層を積層するには、各層を形成するための材料を共押し出成形することもできるが、寸法の安定性の観点から、各層を形成するための材料を別々に押し出成形し、その後、カレンダーや圧延などの方法によって、各層を張り合わせるのが好ましい。

【0041】

本発明の積層体は、光学用途に限らず、幅広い分野で利用することができる。  
例えば、フィルム形状又はシート形状の積層体は、包装フィルム、農業フィルム、導電性フィルム、光拡散シート、電子回路基板、絶縁シートなどに利用でき、容器形状の積層体は、薬品容器、医薬品容器、薬液容器、食品容器、飲料品容器、輸液バックなどに利用でき、その他、光拡散板、導光板、液晶基板などにも利用できる。

【0042】

【実施例】

本発明の積層体及びその製法を、実施例を示して、具体的に説明する。

本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) ヘイズ(くもり)は、ASTM D-1033に準拠して測定した。

(2) 引き延ばし外観

積層体を引き延ばした後の、積層体外観を観察し、くもり、皺、引き裂け線などが生じないか否かを4段階(A(優)～D(劣))評価した。

(3) 平滑性

積層体表面を目視及び触感により観察し、平滑か否かを4段階(A(優)～D(劣))評価した。

(4) カット性

市販の家庭用食品包装積層体の外箱についているアルミ製カッターで、積層体をカットしたときの切れ易さを4段階(A(優)～D(劣))評価した。

【0043】

参考例

トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカー-3,7-ジエンと8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ードデカー-3-エンとの開環重合体を水素添加して、重量平均分子量が36,000、Mw/Mnが2.1、ガラス転移温度が136℃の水素化開環重合体を得た。

該水素化開環重合体30容量部と、ポリエチレン(結晶化度54%、融点121℃、メルトフローレート2g/10分)60容量部とを押出成形機で共押し出



して、水素化開環重合体からなる層を、二つのポリエチレンからなる層で挟み込んだ構造で、ポリエチレン／水素化開環重合体／ポリエチレンの厚み比が1／1／1で、厚み約40 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0044】

#### 比較例 1

参考例で得られた積層フィルムを溶融混練した。該混練物（水素化開環重合体が約33容量%含まれている）20容量部と、ポリエチレン80容量部とを押出成形機で共押し出し、二つのポリエチレン層の間に水素化開環重合体層を挟み込んだ構造で、ポリエチレン／ポリエチレンと水素化開環重合体との混練物／ポリエチレンの厚み比が2／1／2で、厚み約40 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0045】

#### 実施例 1

参考例で得られた積層フィルムを溶融混練した物、前記水素化開環重合体、ポリエチレンとをそれぞれ押し出し成形機で共押し出して、ポリエチレン／混練物／水素化開環重合体／混練物／ポリエチレンの順に積層され、各層の厚み比が3／1／2／1／3で、厚みが約56 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0046】

#### 実施例 2

積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例1と同様にして、ポリエチレン／水素化開環重合体／混練物／水素化開環重合体／ポリエチレンの順に積層され、各層の厚み比が3／1／2／1／3で、厚みが約13 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0047】

#### 実施例 3

積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例1と同様にして、ポリエチレン／混練物／水素化開環重合体の順に積層され、各層の厚み比が2／2／1となった厚みが約24 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0048】

実施例1～3及び比較例1～2で得られた積層フィルムの評価結果を表1に示

した。

【0049】

【表1】

表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
層構成	PE/BL/PE	PE/BL/COP/ BL/PE	PE/COP/BL/ COP/PE	PE/BL/COP
厚み比率	2 / 1 / 2	3 / 1 / 2 / 1 / 3	3 / 1 / 2 / 1 / 3	2 / 2 / 1
厚み[μm]	40	56	13	24
ヘイズ	35	26	6	12
引伸外観	D	B	A	B
表面平滑性	D	C	A	B
カット性	D	A	A	A

【0050】

なお、表1中の、PEはポリエチレン、COPは水素化開環重合体、及びBLはPEとCOPとの混練物を表す。

【0051】

【発明の効果】

本発明の積層体若しくは積層フィルムは、くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好であるので、食品包装用、医薬品包装用、農業用、などの幅広い用途で使用する事ができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 くもりがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂きあるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好な積層体及びその製法を提供する。

【解決手段】 脂環式重合体からなる層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とからなる層、及び熱可塑性樹脂からなる層が、少なくとも1層、積層されてなる積層体を得る。また、脂環式重合体からなる層及び熱可塑性樹脂からなる層を少なくとも有する積層材を溶融混練し、次いで該混練物と、その他の重合体又は樹脂を押出成形して積層体を得る。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第122999号
受付番号	59900415918
書類名	特許願
担当官	林本 光世 2305
作成日	平成11年 5月14日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成11年 4月28日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏 名 日本ゼオン株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**